

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053961

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C23C 16/44
B01D 3/00
B01J 23/44
C23C 16/18

(21)Application number : 2000-235092

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 03.08.2000

(72)Inventor : SAITO MASAYUKI

(54) METHOD FOR RECYCLING ORGANOMETALLIC COMPOUND FOR MOCVD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further improve a method for recycling an organometallic compound for MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) in which an unreacted organometallic compound is extracted from a used raw material having been subjected to a CVD stage and is recycled and to provide a method for efficiently extracting an organometallic compound of higher purity.

SOLUTION: In this method for recycling an organometallic compound for MOCVD in which an unreacted organometallic compound is extracted from a used raw material having been subjected to a thin film deposition stage, the used raw material is subjected to modifying treatment, and after that, the unreacted organometallic compound is extracted; wherein, as the method for subjecting the used raw material to the modifying treatment, either a method in which the used raw material is brought into contact with a hydrogenation catalyst or a reducing agent or a method in which the used raw material is brought into contact with any of halogen, hydrogen halide, inorganic acid, alkene and diene is adopted. Moreover, at this time, by bringing the used raw material into contact with a decolorizer composed of activated carbon, silica and activated clay, an organometallic compound for MOCVD of higher purity can be recycled.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-53961

(P2002-53961A)

(43)公開日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	E 4 D 0 7 6
B 0 1 D 3/00		B 0 1 D 3/00	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/44		B 0 1 J 23/44	M 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	

審査請求 有 請求項の数18 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-235092(P2000-235092)

(22)出願日 平成12年8月3日(2000.8.3)

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 齋藤 昌幸

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(74)代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 MOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法

(57)【要約】

【解決課題】 CVD工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出しリサイクルするMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法について、これを更に改良し、より高純度の有機金属化合物を効率的に抽出する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、薄膜形成工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法であって、この使用済み原料を改質処理した後に、未反応の有機金属化合物を抽出するものである。ここで、使用済み原料を改質処理する方法としては、使用済み原料と、水添触媒又は還元剤とを接触させる方法、又は、使用済み原料と、ハロゲン、ハロゲン化水素、無機酸、アルケン、ジエンのいずれかとを接触させる方法のいずれかが採られる。また、この際、使用済み原料に脱色剤として活性炭、シリカ、活性白土よりなる脱色剤を接触させることにより、より高純度なMOCVD用有機金属化合物をリサイクルすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜形成工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法であって、

前記使用済み原料と、水添触媒又は還元剤とを接触させることにより使用済み原料を改質処理した後に、未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項2】 使用済み原料を改質処理する水添触媒として、白金触媒、パラジウム触媒、ルテニウム触媒、ラネーニッケル触媒のいずれかをを用いる請求項1記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項3】 使用済み原料を改質処理する還元剤として、水素化ホウ素ナトリウム、リチウムアルミニウムハイドライド、カルシウムハイドライド、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジンのいずれかをを用いる請求項1記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項4】 薄膜形成工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法であって、

前記使用済み原料と、ハロゲン、ハロゲン化水素、無機酸、アルケン、ジエンのいずれかとを接触させることにより使用済み原料を改質処理した後に、未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項5】 使用済み原料を改質処理するハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素のいずれかをを用いる請求項4記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項6】 使用済み原料を改質処理するハロゲン化水素として塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれかをを用いる請求項4記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項7】 使用済み原料を改質処理する無機酸として、塩酸又は硫酸を用いる請求項4記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項8】 使用済み原料を改質処理するアルケンとして、無水マレイン酸を用いる請求項4記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項9】 使用済み原料を改質処理するジエンとして、2-メチル-1,3-ブタジエンを用いる請求項4記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項10】 使用済み原料と、活性炭、シリカ、活性白土のいずれかよりなる脱色剤とを接触させることにより前記使用済み原料を脱色処理した後、未反応の有機金属化合物を抽出する請求項1～請求項9記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項11】 改質処理及び／又は脱色処理の前に、使用済み原料から酸素を除去する工程を含む請求項1～請求項10記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイク

ル方法。

【請求項12】 使用済み原料を冷却して液体とした後、該液体を改質処理及び／又は脱色処理する請求項1～請求項11記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項13】 未反応の有機金属化合物の抽出を、蒸留により行う請求項12記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項14】 未反応の有機金属化合物の抽出を、使用済み原料をカラムクロマトグラフィーに通過させることにより行う請求項1～請求項12記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項15】 カラムクロマトグラフィーの充填剤は、シリカゲル、オクタデシルシラン、アルミナ、ポーラスポリマー、グラファイトカーボン、ゼオライトのいずれかである請求項14記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項16】 有機金属化合物は、銅、インジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、レニウム、バリウム、ストロンチウムのいずれか有機金属化合物である請求項1～請求項15記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項17】 有機金属化合物は、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムのいずれかの有機金属化合物である請求項1～請求項15記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法。

【請求項18】 請求項1～請求項17記載のMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法により抽出された有機金属化合物を用いて、CVD法により金属薄膜を製造する薄膜製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機金属化合物を原料として用いるCVD法において、薄膜形成後の排ガスから再利用可能な状態で有機金属化合物を精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition法：以下CVD法という。）は、均一な皮膜を製造することが可能で、ステップカバレッジ（段差被覆能）に優れるという利点があることから、半導体装置の薄膜電極の製造で一般に使用されている薄膜形成技術の一つである。特に、近年においては、回路、電子部材に対するより一層の高密度化が求められていることから、この要求に応えることのできるCVD法は今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられている。

【0003】 このCVD法では、原料金属化合物を気化させ、これを基板表面へ輸送し、輸送した原料粒子を基

板上で反応させることにより金属又は金属酸化物として堆積して薄膜とすることにより金属又は金属酸化物薄膜を製造する方法である。そして、金属化合物原料としては、特に、融点が低く取り扱いが容易である有機金属化合物 (Metal Organic) が用いられている (以下、有機金属化合物を原料としたCVD法についてMOCVD法という)。

【0004】ところで、MOCVD法による薄膜の製造コストは、原料である有機金属化合物の価格、及び、基板表面に導入した有機金属化合物量に対して反応に消費された化合物量の比、つまり、利用効率に依存すると考えられるが、従来のMOCVD法における利用効率を見ると、10%以下と低く、導入したソースガスの大半は排ガスとして廃棄されているのが現状である。従って、このような利用効率の低い場合における薄膜の製造コストは、有機金属化合物の価格による影響が強いといえる。

【0005】これに対し、有機金属化合物は一般に合成に多工程を要することから価格が高価である。例えば、銅のように金属自体の価格はさほど高くなくとも、これを有機化合物へと合成した場合、その価格は相当上昇する。従って、利用効率の低い従来のMOCVD法による薄膜製造コストは、高価な有機金属化合物の価格により高騰を回避することができないと考えられる。

【0006】特に、近年、薄膜電極の高性能化のため、ルテニウム、イリジウム等の貴金属薄膜が適用されつつあるが、貴金属は希少金属でありそれ自体が高価であるため、その有機化合物も相当高価である。従って、従来のMOCVD法により貴金属薄膜を製造した場合、その成膜コストは極めて高くなるものと考えられる。

【0007】また、既に述べたように、有機金属化合物は取り扱いが容易であり効率的な薄膜製造ができることから、今後より一層利用されるものと考えられる。このため、利用効率の低い従来のMOCVD法では有機金属化合物の需要が大きくなっても、薄膜製造コストの問題に加えて、材料のロスが大きく資源の枯渇の問題も懸念される。

【0008】本願出願人は、成膜コストを低減すると共に資源の枯渇の問題を回避する方法として、従来廃棄されていた使用済みの原料から未反応の有機金属化合物成分を抽出し、再利用可能な状態に精製するというMOCVD用有機金属化合物のリサイクル技術を開発し、このリサイクル技術を組み込んだMOCVD薄膜製造プロセスにつき特許出願をしている (特願2000-96359)。このリサイクル技術は、薄膜形成後の原料を、例えばコールドトラップに通過させることにより冷却・凝縮して液体状態で回収し、更にこの回収分を適当な条件下で蒸留することにより、有機金属化合物を精製・抽出するものである。このリサイクル技術によれば、有機金属化合物が無駄に廃棄されるのを回避することにより薄

膜製造コストを低減することができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記したMOCVD薄膜製造プロセスはそのリサイクル技術を要点するものであるが、かかるリサイクル技術にも改良の余地がないわけではない。即ち、リサイクルされる有機金属化合物から新品の原料と同等の薄膜を製造するためには、その純度が限りなく新品の原料と同程度に高くなければならない。また、薄膜製造コストの低減の為に使用済み原料から少しでも多くの有機金属化合物を抽出することも求められる。特に、その純度はMOCVD用原料となる有機金属化合物において極めて重要な課題であり、わずかでも不純物が混入する有機金属化合物をMOCVD原料とすれば、薄膜の純度も悪化し電気特性に悪影響を与えるばかりでなく、薄膜の形態 (モホロジー) に多大な影響を与え得る。

【0010】本発明は以上のような背景の下になされたものであり、CVD工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出しリサイクルするMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法について、これを更に改良し、より高純度の有機金属化合物を効率的に抽出する方法を提案するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記リサイクル技術を改良すべくその改良すべき点を検討した。その結果、より優れたリサイクル技術の完成のためには、薄膜形成反応及びその副反応により生じる反応生成物が使用済み原料に混入する可能性及びその性状並びにその影響を明確にする必要があるとの見解にいたった。

【0012】ここで、反応生成物の影響を考慮する場合、その反応生成物が蒸留等の通常の分離手段で除去できるものであるのならば、収率の低下の問題を除けばさほど問題ではないといえる。この意味において、従来の研究例で明らかにされている反応生成物については、問題がないと本発明者は考えた。何故ならば、これら従来の研究例から明らかにされている不純物としては、有機金属化合物の分解により金属原子が脱離し、この分解した有機金属化合物に起因して水、二酸化炭素、アルデヒド、ギ酸といった低分子量の化合物が挙げられているが、かかる低分子量の化合物は精製目的である有機金属化合物と物性が大きく異なることから、蒸留等の通常の分離手段により容易に分解可能であるからである。従って、実際のCVD薄膜形成工程において生じる反応生成物がこれらの化合物のみであるのならば、上記従来のリサイクル技術でも十分対応可能であると考えられる。

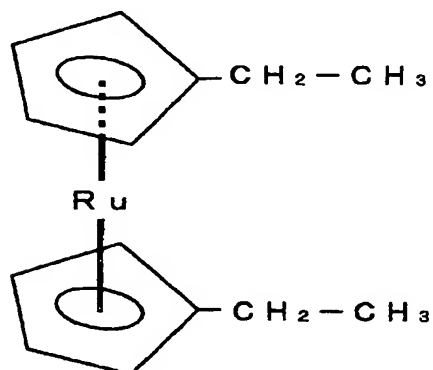
【0013】しかし、本発明者は薄膜工程後の使用済み原料を仔細に検討したところ、実際のCVD薄膜形成工程においては、上記した低分子量の化合物も反応生成物として存在するが、これに加えこれまで報告例がない副反応が発生し、これにより生じる反応生成物が存在する

ことを見出した。

【0014】この点につき、ルテニウム薄膜の原料として近年注目されている有機金属化合物であり、下記化1の式で表されるジエチルルテノセンを原料としてルテニウム薄膜を製造し、その使用済み原料をリサイクルする場合を例にとって説明する。

【0015】

【化1】



【0016】化1で示されるジエチルルテノセンは、金属原子として1つのルテニウム原子に対して、配位子として2つのシクロペンタジエン環のエチレン誘導体が配位した化合物である。そして、このジエチルルテノセンを用いたCVD薄膜形成工程では、このジエチルルテノセンの分解反応を基板上で生じさせることによりルテニウムを積層させるものである。

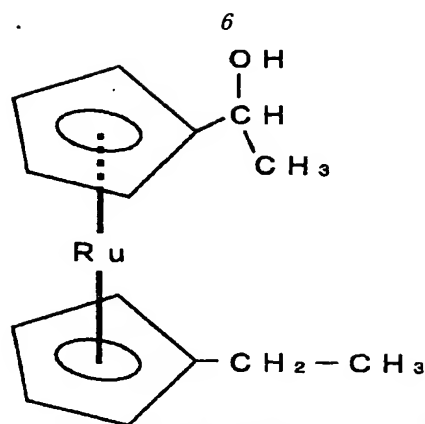
【0017】本発明者は、ジエチルルテノセンを原料としたときの薄膜形成工程後の使用済み原料についてその組成を仔細に検討したところ、使用済み原料を構成する物質としては、ほとんどが未反応のジエチルルテノセンであるが、次の2種に分類される副反応生成物が存在することを見出した。

【0018】第1の副反応生成物としては、例えば、シクロペンタジエン環のエチル基（配位子の官能基部分）が酸化され、アルコール基、カルボニル基、エーテル基等の官能基をとった有機ルテニウム化合物である（次式）。これらの化合物は、通常ジエチルルテノセンのような比較的安定な有機金属化合物を用いて薄膜形成をする際には反応ガスとして酸素を添加することがあるが、この酸素と薄膜形成反応に寄与しない未反応のジエチルルテノセンとが反応することにより生じるものと考えられる。

【0019】

【化2】

10

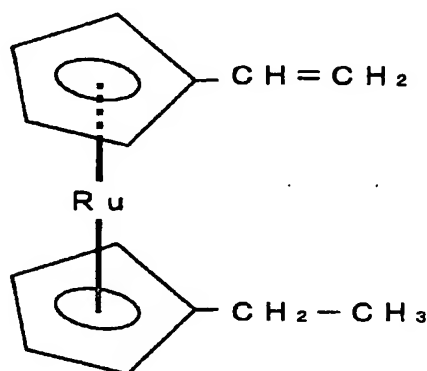


【0020】第2の副反応生成物としては、薄膜形成反応における他の副反応として、未反応のジエチルルテノセンに脱水素化反応が生じ、次式で示される、ビニルシクロペンタジエニル（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムである。このビニルシクロペンタジエニル（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムは、ジエチルルテノセンの1のエチル基が脱水素化されビニル基に変化したものである。このような脱水素化反応が生じる要因については、必ずしも明らかではないが、本発明者によれば、薄膜形成反応により分解したジエチルルテノセンから脱離するルテニウム原子の触媒作用により生じたものと考えられる。そして、このような脱水素化反応は、金属原子に配位する配位子に官能基が導入されている有機金属化合物を使用した薄膜形成反応において特に生じ易いものと考えられる。

【0021】

【化3】

30



40

【0022】このジエチルルテノセンの例のように、実際のMOCVD法における薄膜形成工程においては、薄膜形成反応及びこの反応により分解した有機金属化合物に起因する副反応のみならず、未反応の有機金属化合物に対する酸化反応及び脱水素化反応が生じているものと思われる。そこで、本発明者は、これら未反応の有機金属化合物の酸化物及び脱水素化物についての除去の可否及びその手法を検討した。そしてその結果、酸化反応により生じた生成物については蒸留等の通常の分離方法により除去することができるが、脱水素化反応により生じる反応生成物は、その分子量や沸点等の特性が抽出目的

50

となる有機金属化合物と近似しており、これを分離除去するのは蒸留等の通常の分離手段では不可能であるとの見解に至った。そして、この除去不可能な脱水素化物の問題を放置することは、リサイクルされる有機金属化合物の収率を低下させるだけではなく、その純度の低下ひいてはそれにより製造される薄膜の電気特性及びモホロジーの悪化を招くこととなるとの結論に至った。

【0023】そこで、本発明者はこの脱水素化物の除去方法につき鋭意検討を行った結果、次の2方向からのアプローチによる除去方法を見出した。

【0024】第1の方法は、反応生成物を水添反応又は還元することにより、もとの有機金属化合物に転換するという改質処理を行った後に有機金属化合物の精製を行う方法である。

【0025】即ち、本願請求項1記載の発明は、薄膜形成工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法であって、前記使用済み原料と水添触媒又は還元剤とを接触させることにより、使用済み原料を改質処理した後に、未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法である

【0026】この第1の方法は、使用済み原料中に含まれ分離が極めて困難な有機金属化合物の脱水素化物を、反応前の有機金属化合物へと転換するものである。従って、本発明によれば、不純物である脱水素化物が改質処理により消滅することとなるため、その後に精製される有機金属化合物を高純度のものとすることができる。そして、この有機金属化合物は、再度MOCVD用の原料として使用することができる。また、この第1の方法は、不純物である脱水素化物をもとの有機金属化合物へと転換するものであるから、使用済み原料中の有機金属化合物の濃度も増加することとなる。従って、精製時の有機金属化合物の収率も向上することとなる。

【0027】ここで、この方法で適用する水添触媒又は還元剤としては、一般に水添触媒又は還元剤として知られているものを適用できるが、水添触媒としては、白金触媒、パラジウム触媒、ルテニウム触媒、ランネーニッケル触媒のいずれかを用いるのが好ましい。また、還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、リチウムアルミニウムハイドライド(LiAlH_4)、カルシウムハイドライド(CaH_2)、ジメチルアミンボラン($\text{C}_2\text{H}_7\text{NBH}_4$)、トリメチルアミンボラン($\text{C}_3\text{H}_9\text{NBH}_4$)、ヒドラジン(NH_2NH_2)を用いるのが好ましい。

【0028】有機金属化合物の脱水素化物の除去のための第2の方法は、脱水素化物を蒸留等の分離手段でも除去可能な他の化合物に転換するという改質処理を行った後に有機金属化合物の精製を行う方法である。ここで、この脱水素化物を蒸留等の分離手段でも除去可能な他の化合物に転換する方法としては、脱水素化物に対してハ

ロゲン又はハロゲン化水素の付加反応、水の付加反応、アルケンの付加反応、そしてジエンの付加反応(Diels-Alder反応)を生じさせるものである。

【0029】本願請求項4記載の発明は、薄膜形成工程を経た使用済み原料から未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用の有機金属化合物のリサイクル方法であって、前記使用済み原料と、ハロゲン、ハロゲン化水素、無機酸、アルケン、ジエンのいずれかとを接触させることにより、使用済み原料を改質処理した後に、未反応の有機金属化合物を抽出するMOCVD用有機金属化合物のリサイクル方法である。

【0030】この第2の方法によれば、使用済み原料中に含まれ、分離が極めて困難な有機金属化合物の脱水素化物がハロゲン付加、水付加等されることとなり、分子量の増加又は沸点のシフト化等が図られた別の化合物と変化する。その結果、その後の有機金属化合物の精製工程での除去が可能となる。従って、この第2の方法によっても、高純度の有機金属化合物を精製することができ、これを再度MOCVD用の原料として使用することができる。

【0031】尚、この場合の使用済み原料の改質処理を行うための化合物としては、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素を、ハロゲン化水素として塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素を、そして、無機酸としては塩酸又は硫酸が適用できる。また、アルケンとしては無水マレイン酸が、ジエンとしては2メチル-1,3-ブタジエンが挙げられる。

【0032】以上の本願発明に係るリサイクル方法によれば、分離除去が不可能な未反応の有機金属化合物の脱水素化物が、リサイクルされる有機金属化合物中に残留するのを防止することができ、高純度の有機金属化合物をリサイクルすることが可能となる。ここで、本発明者によれば、より高純度の有機金属化合物をリサイクルするためには、請求項10記載のように、使用済み原料と、活性炭、シリカ、活性白土のいずれかよりなる脱色剤とを接触させることにより前記使用済み原料を脱色処理した後、未反応の有機金属化合物を抽出するのが好ましい。

【0033】この脱色処理は、例えば、使用前には淡黄色のジエチルテノセンが、薄膜形成工程を経ることによって茶褐色に着色するように、MOCVD用原料は薄膜形成工程を経ることにより着色する現象が生じることがあることに鑑みたものである。この着色の原因については、必ずしも明らかではないが、本発明者によれば、このような着色した使用済み原料から通常の精製方法により有機金属化合物を精製しても、その着色現象は改善されず着色されたままの有機金属化合物が精製されるという問題があり、この脱色処理はこの問題を解消するものである。そして、この脱色のための脱色剤として本発明では活性炭を適用する。これは、一般に活性炭、シリ

力、活性白土は各種物質に対して吸着作用を有し、脱臭、脱色効果を有することが知られているが、本発明者の試行の結果、本発明が目的とした使用済みMOCVD用原料の着色にも効果があることが確認されたことに基づくものである。

【0034】尚、この脱色処理は上記改質処理の前後のいずれで行ってもよい。また、この脱色処理は上記第1のリサイクル方法において水添触媒として、白金触媒、パラジウム触媒、ルテニウム触媒といった貴金属触媒を適用する場合に不要となる。これら貴金属触媒は、通常、担体として活性炭が用いられており、この活性炭は担体としての機能を当然有するが、同時に脱色剤としての効果も奏するからであり、これら貴金属触媒を適用する場合には改質処理と脱色処理とを同時に行っていることとなるからである。但し、このように白金触媒等を脱色剤及び改質剤の双方の目的で使用する場合、着色成分に起因した被毒物質が触媒に付着するため水素化活性の寿命が短くなることがある。従って、このようなことが予測される場合に、脱色処理と改質処理を水添触媒で同時に行うか、それとも、活性炭等による脱色処理と水添触媒による改質処理を別々に行うかの判断はそのプロセスの経済性を考慮して決定すればよい。

【0035】ところで、本発明は、薄膜形成工程を経た使用済み原料について、有機金属化合物を精製する前に改質処理及び／又は脱色処理を行うことを特徴とするものである。従って、これらの処理の前に使用済み原料を回収する方法、及び、これらの処理後の使用済み原料から有機金属化合物を抽出精製する方法については特に限定されるものではない。

【0036】しかし、リサイクルされる有機金属化合物の収率を向上させるためには、改質処理及び／又は脱色処理の前に、薄膜形成工程を経た使用済み原料から酸素を除去する工程を含むのが好ましい。上述のように、MOCVD法においては、反応ガスとして酸素が混合されることがあるが、この酸素と有機金属化合物とを共存した状態で回収する場合、上記した薄膜形成工程における未反応の有機金属化合物の酸化反応に加え、回収時にも有機金属化合物が酸化することとなり、その結果収率が低下することとなるからである。この際の使用済み原料からの酸素除去方法としては、使用済み原料をシリカゲル等の脱酸素剤と接触させる方法などがある。

【0037】また、使用済み原料の回収方法についても、その後の取り扱い性を考慮するのならば、使用済み原料を冷却して液体とした後、該液体を改質処理及び／又は脱色するのが好ましい。この際の冷却条件は、有機金属化合物の性状により異なるが、気体状で排出される使用済み原料を十分液体にするためには、昇華性のない有機金属化合物に対してはその沸点より30℃以下の温度にまで冷却し、一方、有機金属化合物が昇華性を有する場合、その融点より30℃以下の温度にまで冷却する

のが好ましい。そして、この方法の具体的手法としては、例えば、反応室の下流側にコールドトラップを設置し、このコールドトラップにて使用済み原料を冷却して回収する方法がある。

【0038】更に、改質処理及び脱色処理後の有機金属化合物の精製方法としては、液体とした使用済み原料を蒸留法により有機金属化合物を分離するのが好ましい。一般に有機金属化合物は低融点、低沸点であり、比較的低温で相変化を生じさせることができることから、蒸留法によれば良好な純度の有機金属化合物を直接的に分離できるからである。また、蒸留法は複雑な機器を要せず、比較的簡易な精製法だからである。

【0039】また、改質処理及び脱色工程後の有機金属化合物の精製方法として好ましい他の形態としては、改質処理及び／又は脱色処理後の使用済み原料をカラムクロマトグラフィーに通過させる方法がある。この方法は、適当なカラム充填剤を用いることで有機金属化合物の高精度な分離精製が可能である。また、このカラムクロマトグラフィーを用いた精製法は、液体となった使用済み原料について適用可能であるが、気体状態の使用済み原料についても有効である。従って、精製方法としてカラムクロマトグラフィーを用いる利点としては、回収工程において液体とする操作なく、薄膜形成工程後の気体状態の使用済み原料を直接精製することができるというものもある。尚、これらのカラムクロマトグラフィーの充填剤としては、シリカゲル、オクタデシルシラン、アルミナ、ポーラスポリマー、グラファイトカーボン、ゼオライトのいずれかを用いるのが好ましい。

【0040】最後に、本発明において使用する有機金属化合物は、特に限定されることはない。従って、従来から一般に薄膜形成用の原料として用いられている、銅、インジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、レニウム、バリウム、ストロンチウムといった各種金属の有機化合物を本発明のリサイクル方法に適用することができる。これらの金属は金属自体の価格は安価なものもあるが、有機化合物とした場合には価格が相当上昇するものであり、これらの金属又は金属酸化物の薄膜形成に際してそのコストを低減することができる。

【0041】また、既に述べたように、近年における貴金属薄膜の需要の増加、及び、貴金属の有機化合物が極めて高価であることを考慮すれば、本発明は、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムといった貴金属の有機金属化合物のリサイクルに特に有用であるといえる。

【0042】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施形態を図面と共に示す。

【0043】第1実施形態：本実施形態では、実際に有機金属化合物原料としてジエチルルテノセン（淡黄色液体）を使用して、CVD法にてルテニウム薄膜を製造

し、この際発生した使用済み原料を回収して回収分からジエチルルテノセンを抽出し、このリサイクルしたジエチルルテノセンを用いて再度ルテニウム薄膜を製造し、その利用可能性を検討している。

【0044】図1は、初期原料として使用したジエチルルテノセンのガスクロマトグラフを示す。この図1より、本実施形態で使用したジエチルルテノセンの純度は99.5%以上の高純度であることがわかる。

【0045】図2は、本実施形態で使用したCVD装置1を概略図示したものである。図2のCVD装置1において、恒温槽2に封入されたジエチルルテノセン3はアルゴンガス4でバブリングされつつ加熱され原料ガス5となり、キャリアガスであるアルゴンガス6と混合されて、チャンバー7内の基板8の表面に輸送されるようになっている。また、チャンバー7にはジエチルルテノセンの分解促進のための反応ガスとして酸素ガスが導入されている。また、チャンバー7には同時に反応ガスとして酸素ガス9が導入される。そして、ヒーター10により基板8を加熱することによりCVD薄膜形成反応が基板表面で生じるようになっている。反応室の後方には使用済み原料を液体状態で回収するためのコールドトラップ11が取付けられており、反応後の原料ガス5が通過し、液体となった使用済み原料12を回収できるようになっている。

【0046】そして、初期投入量100gのジエチルルテノセンを140℃に加熱して気化させ、成膜を行った。この際の薄膜製造条件は次のとおりである。

【0047】

基板温度 : 240℃

チャンバ圧力 : 約665Pa (5.0torr)

キャリアガス流量 : 200sccm

反応ガス流量 : 200sccm

【0048】コールドトラップ11にはその冷却面に冷媒を流し、通過する反応後原料ガス5'を約-10℃に冷却した。そして、原料がなくなるまで成膜を行った後、使用済み原料としてコールドトラップ11内の使用済み原料12を81.5g回収した(回収率81.5%)。この際使用済み原料の色は茶褐色に変色していた。

【0049】そして、このとき製造されたルテニウム薄膜についてその性状を検討したところ、ルテニウム純度98%であり、また、この薄膜のモロロジーをAFM(原子間力顕微鏡)にて表面粗さを測定したところ、 $Rms = 2.0nm$ と良好な薄膜であることが確認された。

【0050】一方、このとき回収された使用済み原料をガスクロマトグラフにより分析したところ、図3のようなプロファイルを得た。この図3より、この使用済み原料のガスクロマトグラフには、殆どがジエチルルテノセンのピークが示されており、その純度は98.37%で

あることがわかるが、これらジエチルルテノセンのピークに重なるようにビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムのものであると思われるピークが存在することが確認された。そこで、この点を明確にするためにGCMS(質量分析ガスクロマトグラフィー)にて分析したところ、図4のようなプロファイルが得られ、このピークがビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムのものであることを確認した。尚、先の図3のガスクロマトグラフからビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの濃度は0.93%であるとされる。更に、図3より、この使用済み原料にはビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムに加え、ジエチルルテノセンのエチル基が酸化したことに起因して発生したと思われる各種不純物のピークもわずかに観察されていた。

【0051】次に、この使用済み原料に0.5%パラジウム触媒(担体:活性炭)に添加して反応させ、ビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムをジエチルルテノセンに転換すると共に、使用済み原料の着色成分を除去した。そして、触媒を濾別し使用済み原料を、温度179℃、圧力17Paの条件にて減圧蒸留を行い、ジエチルルテノセンを精製した。この際精製されたジエチルルテノセンの濃度は99.6%と高純度のものであることが確認された。尚、この際精製されたジエチルルテノセンの重量は72.3gであり、初期投入量に対する収率は72.3%となる。

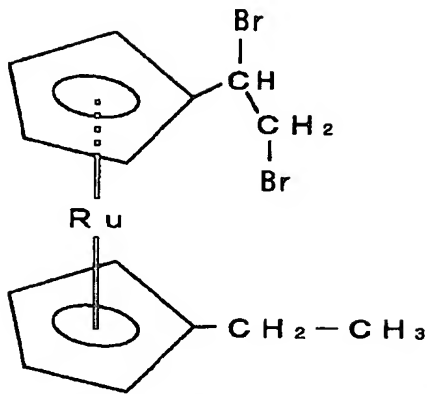
【0052】図5は、減圧蒸留により精製されたジエチルルテノセンのガスクロマトグラフを示す。この図5より、減圧蒸留後の抽出物(ジエチルルテノセン)は、初期原料であるジエチルルテノセンと同様の形態を示し、ビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム及びその他の不純物も除去され高純度のジエチルルテノセンであることが確認された。

【0053】この精製したジエチルルテノセンを用いて、上記と同様の条件にてCVD法によりルテニウム薄膜を形成した。その結果、形成されたルテニウム薄膜は純度98%と高純度であり、初期原料を用いた場合と同等の純度であった。また、この薄膜の表面粗さを測定したところ、 $Rms = 2.0nm$ と新品の原料を使用して製造した薄膜と同様の形態を有することがわかった。

【0054】第2実施形態: 本実施形態では、第1実施形態と同様に、初期原料としてジエチルルテノセンを用いてルテニウム薄膜を製造し、この際回収された使用済み原料と、臭素とを反応させて、使用済み原料中のビニルシクロペンタジエニル(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを、次式で示されるエチルシクロペンタジエニル(1,2-ジプロモエチルシクロペンタジエニル)ルテニウムとし、これを除去することにより高純度のジエチルルテノセンを精製することとした。

【0055】

【化4】



【0056】本実施形態で使用したCVD装置、ジエチルルテノセンは第1実施形態と同じものを使用した。また、薄膜製造条件及び回収条件（コールドトラップの冷却温度）も第1実施形態と同様とした。

【0057】そして、回収された使用済み原料80.7gを四塩化炭素（ CCl_4 ）500mLに溶解し、この溶液に、0.1mol/L臭素-四塩化炭素溶液500mLを室温下で滴下し、4時間攪拌した。その後、この混合溶液に1mol/L亜硫酸水溶液及び1mol/L水酸化ナトリウム水溶液を添加し余分な臭素を除去した。

【0058】以上の処理を行った、混合溶液を第1実施形態と同様の条件で減圧蒸留した。

【0059】更に、本実施形態で精製したジエチルルテノセンについても、第1実施形態と同様に、CVD法によりルテニウム薄膜を製造したところ。その純度、モホロジーともに問題のない良好な薄膜を製造可能であることが確認された。

【0060】比較例：以上の第1及び第2実施形態に対し、上記触媒通過による改質処理及び脱色処理を經ていない使用済み原料についても減圧蒸留を行い、ジエチルルテノセンを精製し、これを用いてCVD法にてルテニウム薄膜を形成したところ、薄膜のルテニウム純度は97%と、第1実施形態でリサイクルされた原料とさほど変わらない純度であったが、表面粗さが $R_{ms} = 5.4 \text{ nm}$ とモホロジーの観点ではかなり劣ることが確認された。

【0061】これらの結果から、第1及び第2実施形態で使用済み原料から精製されたジエチルルテノセンは、MOCVD用原料として再使用しても、新品の原料から製造される薄膜に劣らない極めて良好な薄膜を製造できることが確認された。一方、比較例で示した、使用済み原料からそのまま精製されたジエチルルテノセンを使用した場合、特に薄膜のモホロジーの点において不十分な薄膜が製造されることとなる。本実施形態と比較例とで見られる薄膜のモホロジーの差は、nmオーダーと極めて微小ではあるが、DRAM等の各種半導体デバイス用

の薄膜電極においてはかかる微小な差であっても重大な影響を及ぼすこととなり、比較例でリサイクルされる有機金属化合物はこれら薄膜電極製造用のMOCVD原料としては使用できないものと考えられる。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、CVD工程を経た使用済み原料中の未反応の有機金属化合物について、これを廃棄することなしに有効に再利用可能な状態にすることができる。特に、本発明によりリサイクルされる有機金属化合物は、その純度が極めて高く新品の原料に比べても殆ど劣化のないものである。

【0063】従って、本発明によれば、有機金属化合物のCVD工程における利用効率が低い場合であっても材料のロスを生じさせることがない。そしてその結果、CVD法による薄膜の製造コストを低減することができる。これは、有機金属化合物の価格がその金属自体の価格以上に高価であること、及び、有機金属化合物を利用するCVD薄膜形成プロセスが主流であることを考慮すれば重要な意義があるといえる。とりわけ、電子材料として今後貴金属が多用され、貴金属の有機金属化合物が適用される傾向にあることを考えれば、本発明は貴金属の有機化合物を適用する場合に特に有用であると考えられる。

【0064】更に、本発明のように従来廃棄されていた有機金属化合物を再利用することで、有用な資源を無駄にすることなく、有用資源の枯渇の問題に対しても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1及び第2実施形態並びに比較例で使用したジエチルルテノセンのガスクロマトグラフを示す図。

【図2】第1及び第2実施形態並びに比較例で使用したCVD装置の概略図。

【図3】第1実施形態において回収された使用済み原料のガスクロマトグラフを示す図。

【図4】第1実施形態において回収された使用済み原料の質量分析ガスクロマトグラフィーのプロファイルを示す図。

【図5】第1実施形態において精製されたジエチルルテノセンのガスクロマトグラフィーのプロファイルを示す図

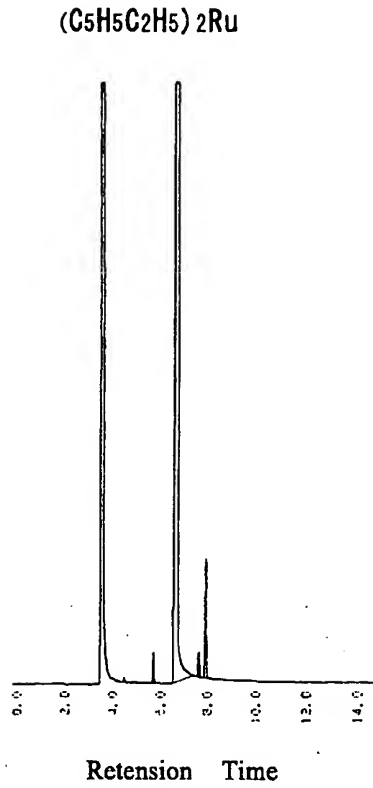
【符号の説明】

- 1 CVD装置
- 2 恒温槽
- 3 ジエチルルテノセン
- 4 アルゴンガス（パブリング用）
- 5、5' 原料ガス
- 6 アルゴンガス（キャリアガス）
- 7 チャンバー
- 8 基板
- 9 酸素ガス

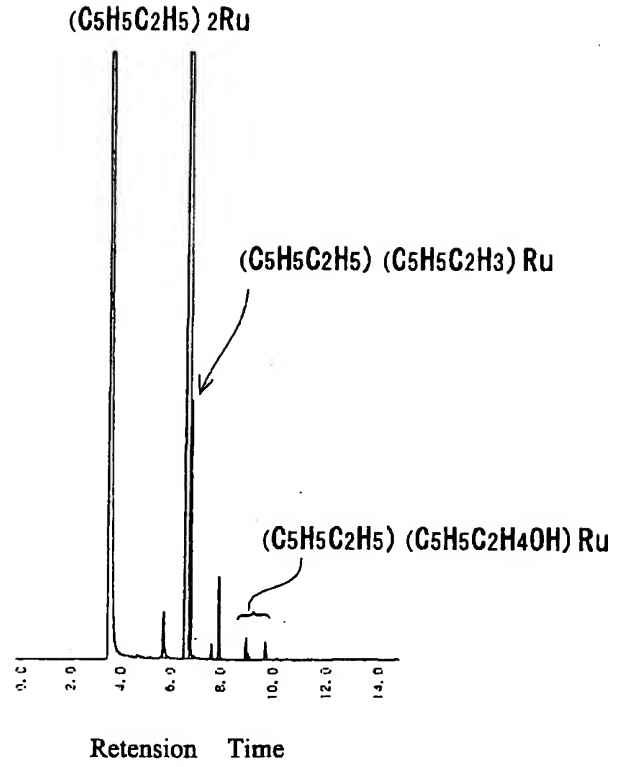
- 10 ヒーター
11 コールドトラップ

- 12 使用済み原料

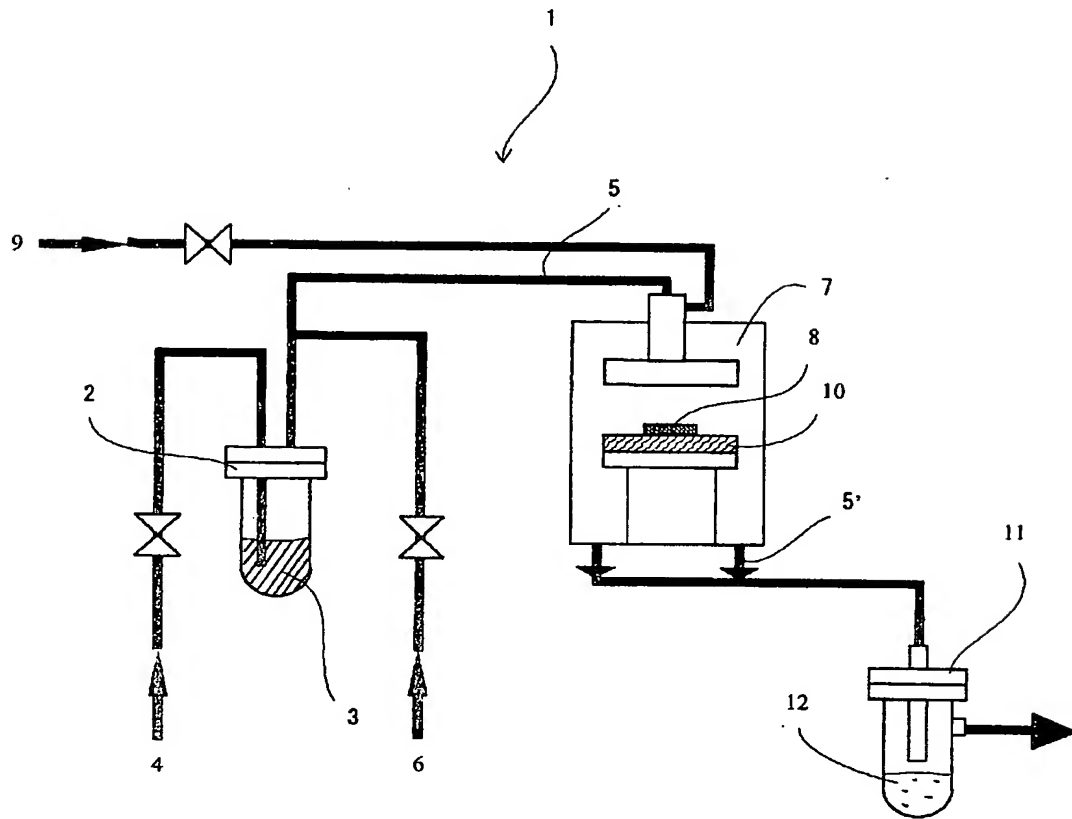
【図1】



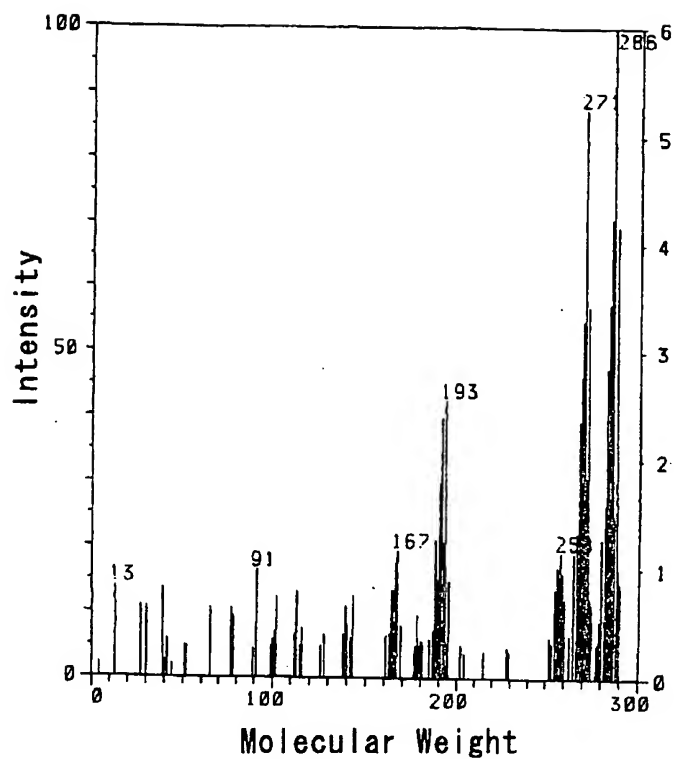
【図3】



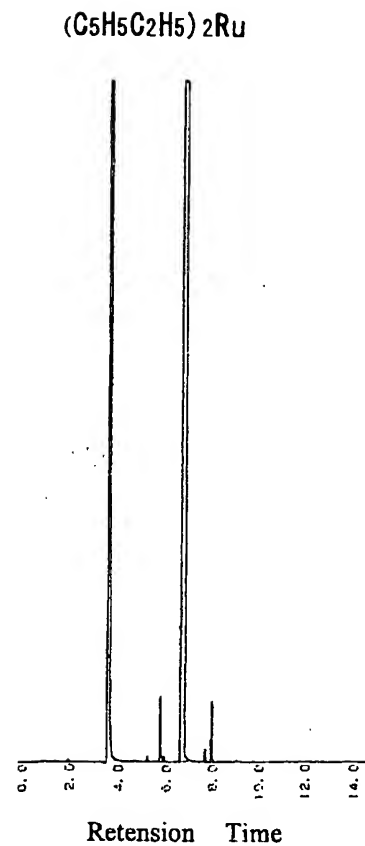
【図 2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D076 AA01 AA15 BB03 BB13 FA02
 FA11 FA12 FA18 HA12 JA03
 4G069 AA03 AA08 BA08B BB03A
 BC68A BC70A BC72A BC72B
 BC75A CB02 DA05 FA02
 4K030 AA11 AA14 BA01 BA11 BA12
 BA17 BA18 BA20 EA13 FA10

THIS PAGE BLANK (USPTO)